

PRODUCTION OF COPOLYAMIDE

Patent number: JP2187427
Publication date: 1990-07-23
Inventor: URABE HIROSHI; SAITO MAKOTO
Applicant: MITSUBISHI CHEM IND
Classification:
- International: C08G69/26
- european:
Application number: JP19890007915 19890117
Priority number(s): JP19890007915 19890117

Report a data error here

Abstract of JP2187427

PURPOSE:To obtain a copolyamide, excellent in heat resistance characteristics, color tone, moldability, etc., and suitable as mechanical parts, etc., by melt polycondensing a nylon mixture prepared from adipic acid, terephthalic acid and hexamethylenediamine and then polycondensing the resultant prepolymer in the solid phase at a specific temperature. **CONSTITUTION:**Adipic acid, terephthalic acid and hexamethylenediamine are preferably heated at 50-120 deg.C and dried to provide a nylon salt mixture consisting of a mixture of hexamethylenediammonium adipate with hexamethylenediammonium terephthalate. The resultant mixture is then preferably heated at 100-350 deg.C and melt polycondensed to afford a prepolymer. The obtained prepolymer is subsequently heated at a temperature 100 deg.C lower than the melting point of the above-mentioned prepolymer to the melting point thereof and subjected to solid-phase polycondensation to efficiently provide a copolyamide of the adipic acid, terephthalic acid and hexamethylenediamine containing 50-99wt.% hexamethylene terephthalamide units.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平2-187427

⑤ Int.Cl.⁵

C 08 G 69/26

識別記号

NSB

庁内整理番号

7038-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 共重合ポリアミドの製造方法

⑮ 特 願 平1-7915

⑯ 出 願 平1(1989)1月17日

⑰ 発 明 者 浦 部 宏 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内
⑱ 発 明 者 斉 藤 良 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内
⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 内 山 充

明 細 書

1. 発明の名称

共重合ポリアミドの製造方法

2. 特許請求の範囲

1 ヘキサメチレンテレフタラミド単位50～99重量%を含有するアジピン酸とテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとの共重合ポリアミドを製造するに当たり、まず、アジピン酸及びテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるナイロン塩混合物を熔融重縮合させてプレポリマーを調製し、次いで、このプレポリマーを、該プレポリマーの融点から100℃低い温度ないし融点未満の範囲の温度において固相重縮合させることを特徴とする共重合ポリアミドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は共重合ポリアミドの製造方法の改良に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、耐熱特性、機械的特性、化学的物物理的特性、

色調及び成形性のいずれにも優れた性能を有し、特に耐ハンダ性が要求される成形用材料として好適な共重合ポリアミドを効率よく製造する方法に関するものである。

〔従来技術〕

一般に、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドなどの熱可塑性樹脂は圧縮成形、射出成形、押出成形などの熔融成形が可能で、成形性には優れているものの、耐熱特性、機械的特性及び化学的特性のいずれの性能においてもエンジニアリングプラスチックとして満足しうるものではなく、それぞれの特性を活かして、汎用成形分野において用いられている。

従来、耐熱特性、機械的特性及び化学的物物理的特性に優れたエンジニアリングプラスチックとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン(商品名テフロン)、ポリヘキサメチレンアジバミド(6,6-ナイロン)、ポリカブラミド(6-ナイロン)、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィドなどが知られている。

しかしながら、これらのエンジニアリングプラスチックの中で、ポリテトラフルオロエチレンは耐熱特性、機械的特性及び化学的物物理的特性に優れているが、熔融成形ができないため、用途の制限を免れないという欠点を有している。また、ポリヘキサメチレンアジバミド、ポリカブラミド、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィドなどは、いずれも熔融成形が可能であるものの、該ポリヘキサメチレンアジバミド及びポリカブラミドは、ガラス転移点や熱変形温度などの耐熱特性及び耐沸水性や飽和吸水率などの化学的物物理的特性に劣り、ポリアセタールは融点や熱変形温度などの耐熱特性及び曲げ強度、衝撃強度、耐摩耗性などの機械的特性に劣るという欠点をそれぞれ有し、特に耐ハンダ性が要求される成形材料には適しておらず、一方、ポリフェニレンスルフィドは比較的耐熱性は良好であるものの、極めて脆いという欠点を有している。

他方、芳香族ジカルボン酸及びアルキレンジアミンを主成分として得られるポリアミドが前記性

ミンとから得られた低次縮合物、又は芳香族ジカルボン酸とアルキレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから得られた低次縮合物を、熔融押出機を用いて重縮合反応を行う方法が提案されている(特開昭59-161428号公報、特開昭59-155426号公報)。しかしながら、この方法においては、重縮合時間の短縮が可能で、色調の優れたポリアミドが得られるものの、反応時間が十分に取れないために、得られるポリアミドの分子量が十分に大きくならず、機械的強度、耐熱老化性などの物性に劣るという欠点がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、このような従来技術が有する欠点を克服し、耐熱特性、機械的特性、化学的物物理的特性、色調及び成形性のいずれにも優れた性能を有し、特に耐ハンダ性の良好な成形用材料の共重合ポリアミドを効率よく製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記目的を達成するために鋭意研

究に優れていることが知られている。このようなポリアミドは、従来主として相応する芳香族ジカルボン酸ジハライドとアルキレンジアミンとを、塩基の存在下に重縮合させる方法によって製造されている。しかしながら、この方法においては、原料の芳香族ジカルボン酸ジハライドが高価であって、該ポリアミドを経済的に製造することができないという欠点がある。

また、他の方法としては、相応する芳香族ジカルボン酸とアルキレンジアミンとから形成された塩や低次縮合物を、熔融条件下で加熱して重縮合させる方法が知られている。しかしながら、この方法は工業的には優れた方法であるが、ポリアミドの融点が高く、熔融状態を保つには高温を要することから、熱分解を起こしやすく、得られたポリアミドは機械的強度、耐熱劣化性、色調に劣るものとなって、前記用途の使用には不十分である上、この方法で得られたポリアミドは粘度が高く、取り扱いが困難であるなどの欠点を有している。

一方、芳香族ジカルボン酸とアルキレンジア

ミンとから得られた低次縮合物、又は芳香族ジカルボン酸とアルキレンジアミンとから得られる特定組成のナイロン塩混合物を熔融重縮合させてプレポリマーを調製したのち、特定範囲の温度において固相重縮合させることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明はヘキサメチレンテレフタルミド単位50～99重量%を含有するアジピン酸とテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとの共重合ポリアミドを製造するに当たり、まず、アジピン酸及びテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるナイロン塩混合物を熔融重縮合させてプレポリマーを調製し、次いで、このプレポリマーを、該プレポリマーの融点から100℃低い温度ないし融点未満の範囲の温度において固相重縮合させることを特徴とする共重合ポリアミドの製造方法を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明方法においては、第1工程として、アジ

ピン酸及びテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるナイロン塩混合物、すなわちテレフタル酸のヘキサメチレンジアミン塩及びアジピン酸のヘキサメチレンジアミン塩の混合物を熔融重縮合させてプレポリマーを調製する。該ナイロン塩混合物は、テレフタル酸及びアジピン酸それぞれとヘキサメチレンジアミンとを、必要に応じて水、エタノール、フェノール類などの溶媒の存在下に、通常40～150℃、好ましくは50～120℃の範囲の温度で加熱したのち、必要に応じて用いられた溶媒を留去し、さらに乾燥させて、テレフタル酸のヘキサメチレンジアミン塩及びアジピン酸のヘキサメチレンジアミン塩をそれぞれ得たのち、これらを混合することによって得ることができるし、あるいは、テレフタル酸及びアジピン酸の混合物とヘキサメチレンジアミンとを、前記と同様に反応させることによって得ることができる。

このようにして得られた固体のナイロン塩混合物は、熔融重縮合の原料として、そのまま用いて

くなり好ましくないし、2.5を超えるとプレポリマーは色調が悪くなり、固相重合して高分子量化した場合、色調及び機械的特性が低下する傾向がある。

本発明方法においては、第2工程として、前記熔融重縮合によって得られたプレポリマーを、固相状態を維持する条件、すなわち、該プレポリマーの融点から100℃低い温度ないし融点未満の範囲の温度において固相重縮合させる。この固相重縮合反応の温度が、該プレポリマーの融点から60℃低い温度ないし融点から5℃低い温度の領域にあると色調の良好な共重合ポリアミドが得られるので、好ましい。この固相重縮合反応の温度が該融点から100℃低い温度未満では重縮合速度が著しく遅くなり、熱変形温度などの耐熱特性、引張強度、限界PV値、耐摩耗性などの機械的特性、特に摺動特性、耐水性などの化学的物理的特性に優れた共重合ポリアミドが得られにくい。この固相重縮合反応の圧力については特に制限はなく、加圧、常圧、減圧のいずれであってもよい。

もよいし、水、エタノール、フェノール類などの適当な溶媒を添加して用いてもよい。また、ナイロン塩を単離することなくナイロン塩溶液を原料として用いてもよい。

前記ナイロン塩混合物を、通常60～350℃、好ましくは100～350℃の範囲の温度に加熱したのち、生成した水及び所望に応じて用いられる溶媒を除去することにより、プレポリマーが得られる。この熔融重縮合反応における圧力については特に制限はなく、加圧、常圧、減圧のいずれであってもよいし、また反応装置としては、例えばオートクレーブや、ベント付き単軸又は多軸押出機などが用いられる。

このようにして得られたプレポリマーは、温度25℃の濃硫酸中で測定した相対粘度 η_{sp}/c が1.2～2.5、好ましくは1.3～2.0の範囲にあり、かつ融点が250～340℃の範囲にあるものが好適である。該 η_{sp}/c が1.2未満では固相重合時に熔融や融着が起こりやすく、これを回避するために固相重合温度を下げると重合速度が遅

本発明方法で得られる共重合ポリアミドは、ヘキサメチレンテレフトラミド単位50～99重量%とヘキサメチレンアジバミド単位50～1重量%とから成るものであるが、該ヘキサメチレンアジバミド単位(ナイロン66単位)は、他のポリアミド単位、例えばナイロン6、ナイロン6.10、ナイロン11、ナイロン12などの単位1種又は2種以上を、ヘキサメチレンアジバミド単位に対して、通常10重量%までの割合で含んでいてもよい。該ヘキサメチレンテレフトラミド単位の含有量が50重量%未満では十分な耐熱性、すなわち耐ハンダ性が得られない。

また、該共重合ポリアミドは、温度25℃の濃硫酸中で測定した相対粘度 η_{sp}/c が通常2.0～5.0、好ましくは2.5～4.5の範囲にあり、かつ融点が通常280～370℃の範囲にある。

本発明方法で得られる共重合ポリアミドは、通常の熔融成形、射出成形、押出成形、圧縮成形などの方法によって成形することができる。この際、必要に応じて、従来、ポリアミドに慣用されてい

る各種の添加剤や充填剤、例えば安定剤、可塑剤、離型剤、滑剤などの添加剤、ガラス繊維、炭素繊維、全芳香族ポリアミド繊維、フッ素樹脂、グラファイト、二硫化モリブデンなどの充填剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。この共重合ポリアミドは、前記性能が要求される成形用材料、摺動材、その他種々の用途に好適に用いられる。

〔実施例〕

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、ブレポリマー及びポリアミドの相対粘度、ポリアミドの耐ハンダ性は次のようにして評価した。

(1) 相対粘度 η_{rel}

試料を濃硫酸に溶解して濃度 $1g/dl$ とし、ウペローデ粘度計により $25^\circ C$ にて落下時間を測定し、次式に従って相対粘度 η_{rel} を算出した。

$$\eta_{rel} = \frac{\text{試料溶液の落下時間}}{\text{濃硫酸の落下時間}}$$

(2) 耐ハンダ性

ポリアミドを $120^\circ C$ 、 $1mmHg$ の条件下で2時間乾燥したのち、プレス成形によって $50kg/cm^2$ の圧力下、融点より $20^\circ C$ 高い温度でホットプレスし、次いで $20^\circ C$ の温度でコールドプレスして、 $1mm$ 厚の圧縮成形板を作製した。

この圧縮成形板を、JIS規格(JISC-5034、電子部品のハンダ耐熱性試験方法)に従い、 $260^\circ C$ のハンダ浴に10秒間浸漬して取り出し、表面及び形状の変化を観察した。

実施例1

ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸との塩(以下、6T塩と略す) $150g$ 及びヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との塩(以下、66塩と略す) $150g$ をオートクレーブに仕込み、 N_2 ガス置換したのち、攪拌しながら、ジャケット温

度を $290^\circ C$ とした。反応が進むにつれて水が生成して、圧力が上がってくるので、内圧を $13kg/cm^2$ に保持しながら、バルブを開けて生成水を系外へ留出させた。 $13kg/cm^2$ に達して約1時間で水の留出がなくなるので、バルブを閉めたのち、加熱を停止し、放冷して室温程度になってから、生成したブレポリマーを取り出し、粉碎した。このブレポリマーの η_{rel} は 1.75 であった。

次いで、粉碎したブレポリマーを、 N_2 常圧、 $250^\circ C$ の条件下で2時間固相重合を行って、 η_{rel} が 3.59 の共重合ポリアミドを得た。このものの耐ハンダ性の評価結果を第1表に示す。

実施例2、比較例1、2

実施例1において、6T塩と66塩の使用量を第1表に示すように変えた以外は、実施例1と同様にして共重合ポリアミドを得た。これらの共重合ポリアミドの耐ハンダ性の評価結果を第1表に示す。

実施例3

6T塩 $150g$ 、66塩 $150g$ 及び水 $300g$

より成るナイロン塩水溶液をオートクレーブに仕込み、 N_2 ガス置換したのち攪拌しながら、ジャケット温度を $200^\circ C$ とした。内温が上昇するにつれ、水蒸気圧のため圧力が上がってくるので、内圧を $2.5kg/cm^2$ に保つようにしながら、バルブを開け水を留出させたのち、塩濃度が90重量%に達した時点でバルブを閉めて、ジャケット温度を $290^\circ C$ とした。反応が進むにつれ、水が生成して圧力が上がってくるので、内圧を $13kg/cm^2$ に保つようにしながら、バルブを開け生成水を留出させた。 $13kg/cm^2$ に達して約1時間で水の留出はなくなるので、バルブを閉めたのち、加熱を停止して、放冷し、室温程度までになってから、ブレポリマーを取り出し、粉碎した。このブレポリマーの η_{rel} は 1.75 であった。

次いで、粉碎したブレポリマーを実施例1と同様にして固相重合を行い、 η_{rel} が 3.52 の共重合ポリアミドを得た。このものの耐ハンダ性の評価結果を第1表に示す。

第 1 表

	原料組成 6T塩/66塩 (g/g)	共重合ポリアミド			
		η _{sp} /c	耐ハンダ性		融点 (°C)
			表面状態	形状	
実施例1	150/150	3.59	変化なし	変形なし	290
実施例2	210/90	2.82	変化なし	変形なし	325
比較例1	120/180	3.08	やや侵される	変形あり	278
比較例2	90/210	3.11	侵される	大きく変形あり	271
実施例3	150/150 (水溶液)	3.52	変化なし	変形なし	290

【発明の効果】

本発明方法によると、耐熱特性、機械的特性、化学的物物理的特性、色調及び成形性のいずれにも優れた共重合ポリアミドを効率よく製造することができる。この共重合ポリアミドは、特に耐ハンダ性を必要とする機械部品、電気・電子部品などの材料として、好適に用いられる。

特許出願人 三菱化成株式会社

代理人 内山 充

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成9年(1997)1月7日

【公開番号】特開平2-187427
 【公開日】平成2年(1990)7月23日
 【年通号数】公開特許公報2-1875
 【出願番号】特願平1-7915
 【国際特許分類第6版】
 C08G 69/26 NSB
 【FI】
 C08G 69/26 NSB 9286-4J

手続補正書

平成7年12月20日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第7915号

2. 発明の名称 共重合ポリアミド

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名 称 (596)三菱化学株式会社

代表者 三浦 昭

4. 代 理 人 〒101

住 所 東京都千代田区神田須田町一丁目4番1号

TS1須田町ビル8階 電話03-3254-7811

氏 名 (7535)弁理士 内山 亮



5. 補正命令の日付 自発

6. 補 正 の 対 象 (1) 明細書の発明の名称の欄
 (2) 明細書の特許請求の範囲の欄
 (3) 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 発明の名称

「共重合ポリアミドの製造方法」を「共重合ポリアミド」に訂正する。

(2) 特許請求の範囲 別紙の通り訂正する。

(3) 発明の詳細な説明

①明細書第1ページ下から第3行目～第2ページ上から第4行目の

「本発明は共重合ポリアミドの製造……に関するものである。」を

「本発明は成形材料として好適な共重合ポリアミドに関するものである。

更に詳しく言えば、本発明は、製造方法の改良により、耐熱特性、機械的

特性、化学的物性的特性、色調及び成形性のいずれにも優れた性能を有し、

特に耐ハンダ性が要求される成形用材料として好適な共重合ポリアミドに

関するものである。」に訂正する。

②明細書第5ページ下から第4行目の

「ポリアミドを効率よく製造する方法を提供する」を

「ポリアミドを提供する」に訂正する。

③明細書第6ページ上から第8～18行目の

「すなわち、本発明はヘキサ……方法を提供するものである。」を

「すなわち、本発明はアジピン酸及びテレフタル酸とヘキサメチレンジ

アミンとから得られるナイロン塩混合物を溶液重合させてプレポリマーを

調整し、次いで、このプレポリマーを、該プレポリマーの融点から100

℃低い温度ないし融点未満の範囲の温度において固相重合させることに

より得られる、ヘキサメチレンテレフタミド単位を50～99重量%

含有する共重合ポリアミドを提供するものである。」に訂正する。

④明細書第 8 ページ下から第 1 行目の

- 「 本発明方法においては、第 1 工程として、アジ」を
 「 本発明の共重合ポリアミドを得る方法においては、第 1 工程として、所
 定量のアジ」に訂正する。

⑤明細書第 9 ページ上から第 5 行目の

- 「 本発明方法においては、第 2 工程として、」を
 「 本発明の共重合ポリアミドを得る方法においては、第 1 工程として、」
 に訂正する。

⑥明細書第 10 ページ上から第 1 行目の

- 「 本発明方法で得られる共重合ポリアミドは、」を
 「 上記方法で得られる本発明の共重合ポリアミドは、」に訂正する。

⑦明細書第 16 ページ上から第 2～5 行目の

- 「 本発明方法によると、耐熱特性、・・・共重合ポリアミドは、」を
 「 本発明の共重合ポリアミドは、耐熱特性、機械的特性、化学的物物理的
 特性、色質及び成形性のいずれにも優れた共重合ポリアミドである。この共
 重合ポリアミドは、」に訂正する。

(2) 特許請求の範囲

- 1 アジピン酸及びテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるナ
 イロン塩混合物を熔融重合させてブレポリマーを調製し、次いで、このブレ
 ポリマーを、該ブレポリマーの融点から 100℃低い温度ないし融点未満の範
 囲の温度において固相重合させることにより得られる、ヘキサメチレンテレ
 フタミド単位を 50～99 重量%を含有する共重合ポリアミド。